



① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

② **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 51 857 A 1**

③ Aktenzeichen: 197 51 857.5
④ Anmeldetag: 22. 11. 97
⑤ Offenlegungstag: 27. 5. 99

⑥ Int. Cl.⁸
C 09 C 1/36
C 09 C 3/08
C 09 C 3/12
C 09 C 3/06
C 08 K 9/04
C 08 K 9/06
C 08 K 3/22
C 08 J 3/20
C 09 D 7/12
D 21 H 19/36
D 21 H 21/28

DE 197 51 857 A 1

⑦ Anmelder:
Kronos Titan-GmbH, 51373 Leverkusen, DE

⑧ Erfinder:
Elfenthal, Lothar, Dr., 40764 Langenfeld, DE;
Luginsland, Hans-Hermann, Dr., 51377 Leverkusen, DE

⑨ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	196 39 783 A1
DE	195 00 674 A1
DE	43 40 400 A1
DE	43 23 914 A1
DE	42 33 396 A1
DE	41 25 440 A1
DE	39 14 874 A1
DE	30 35 350 A1
GB	22 71 765 A
US	42 09 430
EP	00 73 343 A1

JP 08134455 A., In: Patent Abstracts of Japan;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

④ Phosphonatosiloxanbehandelte anorganische Partikel

⑤ Um organische Phosphonatverbindungen fest an der Oberfläche anorganischer Partikel zu verankern, werden sie in ein an die Partikel chemisch gebundenes organisches Polysiloxan eingebaut. Die phosphororganischen Verbindungen sind dadurch überwiegend über die Siliciumgruppen an die Partikel (chemisch) fixiert. Es besteht ein großer Gestaltungsspielraum hinsichtlich des Verhältnisses Silicium- zu Phosphorverbindungen, wie auch hinsichtlich Menge und Substitution der einzelnen Verbindung. Die organisch behandelten Partikel, besonders bevorzugt Titendioxidpigmente, ermöglichen eine Einstellung der Hydrophobie/Hydrophilie und verbessern erheblich die Dispergierbarkeit vor allem in organischen Matrices.

DE 197 51 857 A 1

DE 197 51 857 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft anorganische Partikel, beschichtet mit wenigstens einer reaktiven Organosilanverbindung, ein Verfahren zur Herstellung phosphonatosiloxanbehandelter anorganischer Partikel und deren Verwendung.

- 5 Damit sich anorganische Partikel in eine (Kunststoff-)Matrix gleichmäßig verteilen und einbauen lassen, kann es erforderlich sein, die Oberfläche der Partikel zu modifizieren. Eine anorganische Partikel, wie beispielsweise ein Titandioxidpigment, hat von Haus aus hydrophile Eigenschaften und es sollte, damit es beispielsweise in Polyethylen optimal verteilt werden kann, einen hydrophoben Charakter aufweisen. Eine solche Modifizierung der Partikel wird gewöhnlich durch eine Umhüllung mit einer organischen Substanz erreicht ("organische Behandlung"). Um eine gegen Ablösung
- 10 stabile Beschichtung zu erreichen, muß die organische Substanz an die Partikel chemisch gebunden sein, was spezielle Maßnahmen erfordert.

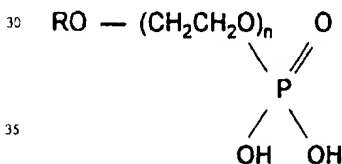
- In einer Firmenschrift der Huls AG "Anwendungen von organofunktionellen Silanen - DYNASELAN" (1989) Seite 10 ff ist die Behandlung von Partikeln mit organofunktionellen Silanen beschrieben: ausgehend von einem Silan, substituiert mit wenigstens einem organischen Rest und mit siliciumfunktionellen Resten, wird über eine Hydrolyse Silicium über Sauerstoff an der Pigmentoberfläche fixiert (chemisch gebunden), wobei es auch zu einer Oligomerisierung kommt, d. h. zu einer Ausbildung einer Polysiloxan-Netzstruktur, und somit zu einer wirkungsvollen Umhüllung der Pigmentoberfläche. Der organische Substituent direkt am Siliciumatom, beispielsweise ein Octylrest, bewirkt, daß das Pigmentteilchen hydrophobe Eigenschaften und eine gute Dispergierbarkeit aufweist.

- Auch eine Nachbehandlung einer anorganischen Partikel mit organischen Phosphorverbindungen verbessert in der Regel die Dispergierbarkeit und verändert das hydrophile Verhalten.

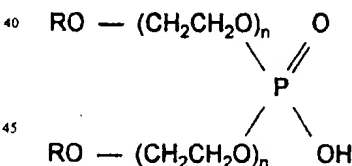
- In der DE AS 12 34 234 wird vorgeschlagen, zur Verbesserung der Dispergierbarkeit die Partikel mit einer sauren organischen Phosphorverbindung, wie beispielsweise einem mono- oder diorthophosphorsäuren Ester, zu beschichten. So lassen sich zwar organische Reste an eine Partikeloberfläche binden, eine netzartige Umhüllung läßt sich mit solchen phosphororganischen Gruppen nicht erreichen.

- In der DE 30 15 766 A sind Pigmente mit Phosphoropolysiloxanen beschichtet; die Phosphorgruppe trägt keine organischen Substituenten, das Verfahren ist aufwendig, und es ist keine Steuerung der Hydrophobizität möglich.

- In der DE 15 92 905 oder der EP 0 496 150 werden zur Verbesserung der Dispergierbarkeit in einem organischen oder wäßrigen Medium Titandioxidpigmente mit Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel



oder



behandelt.

- 50 In den US 4 183 879, US 4 209 430 und EP 0 707 051 sind Phosphonate (Salze und Ester von Phosphonsäuren) beschrieben, die als Coating auf Pigmenten aufgebracht, deren Eigenschaften verbessern, insbesondere das "Yellowing" vermeiden sollen.

- In der EP 0 073 343 werden Titandioxidpigmente mit einem Organophosphat/Alkanolamin-Additionsprodukt und einem Polyol modifiziert.

- 55 Eine chemisch an der Oberfläche der anorganischen Partikel stabil gebundene, vernetzte Struktur wird mit allen diesen Stoffen nicht erreicht.

- In der WO 97/20001 ist auf Seite 2 oben allgemein erläutert, daß nicht reaktive organische Phosphorverbindungen elektrostatisch an der Pigmentoberfläche gebunden sind und bei der Verarbeitung eines solchen Pigments diese organischen Reste vom Pigment desorbieren und ein unerwünschtes Additiv in der Matrix darstellen. Besonders in der Kunststoffverarbeitenden Industrie führen Desorptionseffekte zu Oberflächenstörungen des Kunststoff-Werkstücks und verschlechtern beispielsweise die Bedruckbarkeit und die Verschweißbarkeit ganz erheblich.

- Bei allen bisherigen Versuchen, organische Phosphorverbindungen mit reaktiven Gruppen besser an der Partikeloberfläche zu verankern, wurde kein vernetztes Coating aufgebaut. Mit Phosphonaten des Typs $\text{R}_1\text{P}(\text{O})(\text{OR}_2)_2$ ist eine Reaktion mit der Pigmentoberfläche möglich, jedoch können allenfalls zwei Gruppen miteinander eine chemische Bindung eingehen, so daß eine netzartige Ausbildung einer Organophosphonatstruktur wie bei einem Polysiloxan so auch nicht möglich ist.

- Die Erfindung betrifft anorganische Partikel mit einer vernetzten organischen Umhüllung durch ein Organopolysiloxan, in das organische Phosphonatverbindungen eingebaut sind und bei dem zumindest die Siliciumatome (über Sauer-

DE 197 51 857 A 1

stoff) weitgehend an die Partikeloberfläche chemisch gebunden sind

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von anorganischen Partikeln, die mit vernetztem organischem Phosphonatosisloxan beschichtet sind

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von organophosphonatosisloxanbehandelten Pigmenten in Kunststoff- und Lacksystemen, sowie in der Papier- und Faserpigmentierung

Bei den erfindungsgemäßen anorganischen Partikeln ist die Organophosphonatverbindung nicht adsorptiv an der Oberfläche angelagert, sondern chemisch gebunden. Ohne auf die genaue wissenschaftliche Deutung festgelegt zu sein, hat sich die brauchbare Vorstellung entwickelt, daß in das mit der Oberfläche verbundene, vernetzte Polysiloxan Organophosphonatgruppen chemisch eingebunden sind und obgleich in der Regel keine chemische Bindung direkt vom Phosphoratom zur Partikeloberfläche hin gegeben ist, die Phosphonatgruppe wegen ihrer Bindung an eine oder zwei an der Partikel gebundenen Siliciumgruppen chemisch nicht leicht abgelöst werden kann.

Durch die "Mischung" der Phosphor- und Siliciumgruppen in einem Netz um die anorganische Partikel wird eine gewisse "Elastizität" der Umhüllung erreicht. Es mag auch sein, daß eine der reaktiven Gruppen der Organophosphonatverbindung einmal direkt an der Partikeloberfläche gebunden ist und nur die zweite Funktion mit einer Organosiliciumgruppe verbunden ist, oder daß auch zwei Organophosphonatverbindungen direkt untereinander und mit der Partikeloberfläche verbunden, gleichsam als Insel in einem Polysiloxannetz vorhanden sein können.

Die besonderen Vorteile solcher erfindungsgemäß organisch beschichteter anorganischer Partikel sind darin zu sehen, daß die Phosphor-Kohlenstoff-Bindung sehr stabil ist und deshalb die am Phosphor befindlichen, organischen Substituenten bei der Weiterverarbeitung der Partikel, insbesondere beim Einbau in organische Matrices, nicht mehr abgelöst werden und zugleich die Vielfalt möglicher organischer Reste eine Optimierung der Produkteigenschaften, beispielsweise des hydrophoben/hydrophilen Verhaltens ermöglichen.

Als anorganische Partikel mit einer erfindungsgemäßen organischen Beschichtung kommen insbesondere Pigmente und Füllstoffe in Betracht. Ganz besonders bevorzugt ist die organische Behandlung bei Titandioxidpigmenten, die nach dem Sulfat- oder Chloridverfahren hergestellt sind und die die Anatas- oder Ruüßstruktur aufweisen können.

In bevorzugter Weise werden die anorganischen Partikel, bevor sie organisch behandelt werden, anorganisch nachbehandelt, d. h. sie erhalten auf der Partikeloberfläche zunächst eine Beschichtung aus Metalloxiden, -hydroxiden oder -phosphaten. Besonders bevorzugt ist bei Titandioxidpigmenten eine Oberflächenbehandlung mit Aluminiumoxid.

Die mit vernetztem Phosphonatosisloxan (zumindest teilweise) umhüllten anorganischen Partikel können sowohl einheitliche als auch verschiedene organische Reste am Phosphor- und/oder Siliciumatom aufweisen. Am Siliciumatom sind Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- und Arylreste möglich, wobei sie ihrerseits auch mit sauerstoff- oder stickstofffunktionellen Resten, wie Amin-, Epoxy- oder Methacrylresten substituiert sein können. In gleicher Weise können die erfindungsgemäß mit dem Polysiloxan verbundenen und/oder an die Partikeloberfläche direkt gebundenen Organophosphonatverbindungen einheitliche oder verschiedene organofunktionelle Reste aufweisen. Für den organischen Rest am Phosphoratom kommen neben den gleichen Resten, wie bei Silanen auch Imin-, Carboxyl- oder Hydroxylreste in Frage. Die Zahl der Kohlenstoffatome beträgt bevorzugt 1 bis 16, bei Cycloalkylgruppen mindestens 5, bei reinen Arylgruppen mindestens 6.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung anorganischer Partikel mit chemisch an der Partikeloberfläche gebundenen silicium- und phosphororganischen Verbindungen, wobei diese Verbindungen untereinander überwiegend vernetzt sind, wird von Organosilan- und Organophosphonatverbindungen ausgegangen, die jeweils reaktive Reste aufweisen, wobei die hydrolytische Abspaltung dieser Reste die chemische Fixierung der Verbindung an der Partikeloberfläche bzw. an einer (gebundenen) Nachbargruppe zur Folge hat.

Bekannt und geeignet sind als reaktive Reste für die Organosilanverbindung Alkoxy, Hydroxy, aber auch Halogen. Die reaktiven Reste in der Organophosphonatverbindung sind im Wesentlichen die gleichen wie beim Silan. Darüberhinaus können die Phosphonatverbindungen als Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen.

Von besonderem Vorteil ist die Möglichkeit, die Organikschicht um die anorganische Partikel durch die Erfindung breit zu verändern und zu optimieren. Es kommt keineswegs auf ein stöchiometrisches Verhältnis von silicium- und phosphororganischen Verbindungen an, vielmehr können Produkte mit einem unterschiedlichen Anteilsverhältnis, bevorzugt sind Molverhältnisse von 10 : 1 bis 1 : 10, und einer unterschiedlichen Menge, bevorzugt sind Gewichtsanteile von 0,05 bis 5%, bezogen auf die anorganische Partikel, eingesetzt werden. Entsprechende Feineinstellungen werden vom Fachmann vorgenommen, wenn er den Verwendungszweck genau kennt.

Durch die Art und den Anteil der organischen Phosphonatverbindung ist der hydrophile/hydrophobe Charakter einer anorganischen Partikel einstellbar. Verarbeitungstechnische Eigenschaften, wie Dispergierbarkeit, Staubeignung, Benetzbarkeit, Processibility und Lacing, werden durch den Ersatz von siliciumorganischen Gruppen durch phosphororganische Gruppen gezielt verändert. Es wird eine bessere Stabilität ("PVC-Vergrauung") erreicht. Es können sich auch ökonomische Vorteile ergeben.

Die generelle Behandlung des Basismaterials muß durch das erfindungsgemäße Verfahren nicht abgeändert werden; beispielsweise kann bei Titandioxid im Rahmen einer anorganischen Oberflächenbehandlung zunächst eine Schicht aus anorganischen Oxiden wie z. B. Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , ZrO_2 , bevorzugt Al_2O_3 , in der wäßrigen Phase aufgebracht werden. Dazu wird eine gegebenenfalls sandgemahlene Titandioxidsuspension, die als Dispergiemittel beispielsweise Polyphosphate, Aminoalkohole oder Acrylate enthalten kann, mit Salzen der anorganischen Oxide, bevorzugt mit Aluminiumsalzen, versetzt und durch Verändern des pH-Werts die entsprechenden Oxidhydrate aufgefällt.

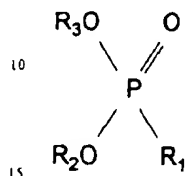
Die Organophosphonate und siliciumorganischen Verbindungen werden in folgender Weise aufgebracht: der pH-Wert einer Titandioxidsuspension wird durch Zugabe üblicher Säuren und Laugen, wie HCl , H_2SO_4 , NaOH , KOH , auf Werte zwischen 2 und 11, bevorzugt zwischen 3 und 5 eingestellt. Es ist aber auch im Falle einer vorausgegangenen anorganischen Oberflächenbehandlung möglich, durch die Wahl der Behandlungskemikalien und die Behandlungsführung den gewünschten pH-Wert für die organischen Zusätze anzusteuern. Die Temperatur liegt zwischen 20 und 80°C, wenn die Organika in die wäßrige Suspension gegeben werden.

Setzen die Organosilan- und Organophosphonatverbindungen hydrolysebedingt selbst Stoffe, wie beispielsweise

DE 197 51 857 A 1

Salzsäure bei Chlorsilanen, frei, die zu einer pH-Wertänderung führen, kann eine weitere pH-Korrektur durch Zusatz der oben genannten Chemikalien notwendig werden. Die phosphororganischen und siliciumorganischen Verbindungen werden nicht miteinander vorvermischt, sondern getrennt gleichzeitig oder nacheinander zur Titandioxidsuspension gegeben. Wie bei der Nachbehandlung von Pigmenten allgemein üblich, sind gewisse Haltezeiten verbunden mit Rühren zu beachten.

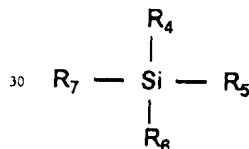
Als phosphororganische Verbindungen kommen Phosphonate der allgemeinen Formel



infrage, wobei

R_1 ein nicht hydrolysierbarer Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist, wobei R_1 bei reinen Cycloalkylresten mindestens 5 Kohlenstoffatome, bei reinen Arylresten mindestens 6 Kohlenstoffatome aufweist und R_1 darüberhinaus an den oben genannten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylresten noch einen oder mehrere Substituenten, die stickstoff- und/oder sauerstofffunktionell sind, wie Amin-, Imin-, Carboxyl-, Hydroxylreste o. ä. tragen kann (auch Gemische mit unterschiedlichem R_1 sind möglich) und R_2 und R_3 entweder beide oder einzeln ein Alkylrest, Wasserstoff oder ein einwertiges Metallkation wie z. B. Na^+ , K^+ oder NH_4^+ (auch Gemische sind möglich) sein können.

Als siliciumorganische Verbindungen werden Silane der allgemeinen Formel



eingesetzt, wobei

R_4 ein nicht hydrolysierbarer Alkyl-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, und R_4 bei Alkylresten mindestens 2 Kohlenstoffatome, bei Cycloalkylresten mindestens 5 Kohlenstoffatome aufweist und R_4 darüberhinaus an den oben genannten Alkyl-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylresten noch einen oder mehrere Substituenten wie Amino-, Epoxy- oder Methacrylreste tragen kann,

R_5 , R_6 und R_7 gleiche oder verschiedene hydrolysierbare Reste aus Alkoxy, Acetoxy, Hydroxy, Halogen oder Mischungen daraus sein können.

Die siliciumorganische Verbindung kann auch aus Silan-Hydrolysaten bestehen, wie sie in der europäischen Patentanmeldung 0 518 057 beschrieben sind.

Nach der anorganischen und organischen Behandlung werden mit Hilfe üblicher Verfahren die anorganischen Partikel separiert und getrocknet.

Es ist auch möglich, beispielsweise eine Titandioxidsuspension ohne zu filtrieren und zu waschen direkt einer geeigneten Trocknung, z. B. einer Sprühtrocknung, zuzuführen.

In der Regel erfolgt nach der Trocknung eine Mahlung, wie z. B. eine Dampfstrahlmahlung. Bei dieser Mahlung kann gegebenenfalls der Zusatz weiterer organischer Substanzen, wie Polyalkoholen, siliciumorganischen Substanzen, z. B. Siliconölen oder Silan-Hydrolysaten erfolgen.

Die erfindungsgemäßen anorganischen Partikel, bevorzugt Titandioxidpigmente, können in Kunststoff- und Lacksystemen Anwendung finden, beispielsweise in Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen und Copolymeren des Polyethylens, Vinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylester, Polystyrol, Polyamid, Polyester, Polyurethan, Polycarbonat, Polyimid, Alkyd, Epoxid.

Besonders bevorzugt ist ein Einsatz in Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol und Polyvinylchlorid, insbesondere in der Herstellung von PE-Masterbatches für die Folienextrusion und Papierbeschichtung.

Weitere Einsatzgebiete liegen im Bereich Papier- und Faserpigmentierung.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Beispiele näher erläutert.

Die Beurteilung der Produkte erfolgt nach Dispergierbarkeit, Ablösbarkeit und Wasserbenetzbarkeit, die im folgenden zunächst kurz beschrieben werden.

Dispergierbarkeitstest

Beim Dispergierbarkeitstest in Polyethylen (PE) wird ein 50%iges Konzentrat (masterbatch, MB) in PE-LD hergestellt. Zur Bestimmung der Dispergierbarkeit wird der Druckanstieg ermittelt, der sich bei der Extrusion durch ein 25 μm Sieb mit einem Brabender-Meßextruder unter speziellen Prüfbedingungen einstellt:

Zu Beginn eines jeden Versuches werden 400 g PE-LD, MF1 (190°/2,16 kg) = 20 g/10 min, bei einer Schneckendrehzahl von 120 min^{-1} durch das Sieb extrudiert, bis sich ein konstanter Druck P_1 einstellt. Ohne Unterbrechung der Extrusion

DE 197 51 857 A 1

wird anschließend 1 kg des jeweiligen 50%igen Titandioxidkonzentrates bei gleicher Schneckendrehzahl durch das Siebpaket extrudiert.

Wenn die gesamte Konzentratmenge durch das Sieb extrudiert ist, wird der Extruder kurzzeitig leergefahren, so daß der Druck plötzlich abfällt und somit ein markanter Enddruck P_2 abzulesen ist.

Als Maß für den Druckanstieg von 1 kg MB (50% Titandioxid) gilt:

$$\Delta P = P_2 - P_1$$

Nach jedem Versuch werden Extruder und Siebpaket mit unpigmentiertem PE-LD nachgespült und gereinigt. Nach Ausbau des Siebes wird für den nächsten Versuch ein neues Siebpaket eingesetzt und, wie anfangs beschrieben, weiterverfahren.

Hervorragend geeignete Titandioxidpigmente weisen ΔP -Werte < 50 bar/kg auf.

Ablösbarkeitstest

10 g zu untersuchendes Pigment werden mit 50 ml Methanol p.a. gemischt und bei 60°C für 4 Stunden digeriert. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur abkühlen und zentrifugiert. Die organische Phase wird nach Eindampfen gewogen und im Falle eines meßbaren Rückstands mit Hilfe analytischer Methoden (z. B. FT-IR) untersucht. Das abgetrennte Pigment wird bei 110°C getrocknet, homogenisiert und der Kohlenstoff- und Phosphorgehalt mit üblichen Methoden bestimmt.

Zur Beurteilung des Ablöseverhaltens dient zum einen die Differenz des Kohlenstoff- bzw. Phosphorgehalts vor (C_{vor} bzw. P_{vor}) und nach (C_{nach} bzw. P_{nach}) der Extraktion. Bei Differenzen $C_{vor} - C_{nach} < 10\%$ bzw. $P_{vor} - P_{nach} < 10\%$ wird von einer nicht ablösbaren organischen Verbindung ausgegangen. Zum anderen wird die Menge des Rückstands und deren analytische Zuordnung zur benutzten organischen Verbindung zur Beurteilung des Ablöseverhaltens herangezogen.

Kohlenstoff- bzw. Phosphorretention

Unter Kohlenstoff- bzw. Phosphorretention ist die Wiederfindungsrate der organischen Verbindung zu verstehen, die zur Behandlung angewendet wurde, ausgedrückt als Kohlenstoff- bzw. Phosphorgehalt.

Wasserbenetzbarkeit

Eine kleine Menge Pigment wird auf die Oberfläche von vollentsalztem Wasser (Raumtemperatur) gegeben. Hydrophobe Produkte werden selbst nach Rührung nicht benetzt und bleiben auf der Wasseroberfläche liegen. Hydrophile Produkte sinken sofort unter. Teilhydrophobe Produkte werden nach tropfenweisem Zusatz von Methanol benetzt.

Die Bewertung erfolgt: hydrophob – teilhydrophob – teilhydrophil – hydrophil.

In allen nachfolgenden Beispiele wird ein Titandioxid-Basismaterial, hergestellt nach dem Chlorid-Verfahren, benutzt. Es wird in bekannter Weise unter Einsatz von Hexametaphosphat als Dispergiermittel eine alkalische Suspension hergestellt und in einer Sandmühle gemahlen. Die Pigmente in der Suspension werden in bekannter Weise mit einer Al_2O_3 -Schicht (0,2 Gew.-% bezogen auf Titandioxid) versehen.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Eine sandgemahlene Titandioxidsuspension wird unter Rührung bei pH $7,25 \pm 0,25$ mit 0,2% eines Alkaliphosphonats mit dem Handelsnamen LOPON WN® der IBK Giulini Chemie versetzt und nach einer Retentionszeit von 60 Minuten filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Im Anschluß erfolgt eine in der Titandioxid-Industrie übliche Dampfstrahlmahlung. Das so erhaltene Pigment wird den oben angeführten Tests unterzogen. Zu den Ergebnissen siehe Tabelle 1.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Eine sandgemahlene Titandioxid-Suspension wird unter Rührung bei pH $7,25 \pm 0,25$ mit 0,4% Octyltrichlorsilan versetzt und zur Konstanzhaltung des pH-Wertes auf dem oben genannten Niveau wird 10%ige NaOH zugegeben. Nach einer Retentionszeit von 60 Minuten wird das Titandioxid abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Es folgt eine in der Titandioxid-Industrie übliche Dampfstrahlmahlung. Das so erhaltene Pigment wird den oben angeführten Tests unterzogen. Zu den Ergebnissen siehe Tabelle 1.

Beispiel 3

Zu einer sandgemahlene Titandioxid-Suspension werden unter Rührung bei pH $7,25 \pm 0,25$ gleichzeitig, aber getrennt 0,4% Octyltrichlorsilan und 0,2% Alkaliphosphonat LOPON WN® gegeben. Zur Konstanzhaltung des pH-Wertes im oben genannten Bereich erfolgt ein Zusatz von 10%iger NaOH. Nach einer Retentionszeit von 60 Minuten wird das Titandioxid abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Es folgt eine Dampfstrahlmahlung. Das so erhaltene Pigment wird den oben angeführten Tests unterzogen. Zu den Ergebnissen siehe Tabelle 1.

Beispiel 4

Durchführung wie Beispiel 3, jedoch mit dem Unterschied, daß 0,5% Octyltrichlorsilan und 0,1% Alkaliphosphonat LOPON WN® eingesetzt werden.

DE 197 51 857 A 1

Wie den Beispielen 3 und 4 im Vergleich zu Beispielen 1 und 2 zu entnehmen ist, läßt sich durch die gemischte organische netzartige Umhüllung der Pigmente eine sehr gute Dispergierbarkeit erzielen. Dabei ist die Wasserbenetzbarkeit individuell einstellbar. Die Retention liegt in beiden Fällen über 90%, was durch die chemische Bindung der organischen Phosphorgruppe entweder direkt oder über Silicium am Pigment bedingt ist.

Beispiel 5

Zu einer sandgemahlenden Titandioxid-Suspension wird unter Rührung eine Natriumaluminatlösung gegeben, deren Menge 0,2% Al_2O_3 äquivalent ist. Der pH-Wert soll bei dem Zusatz 8 bis 9 nicht überschreiten. Nach der Zugabe und 10 Minuten Retentionszeit erfolgt eine Einstellung des pH-Wertes auf $7,5 \pm 0,25$ mit 10%iger HCl. Bei diesem pH-Wert werden gleichzeitig und weiterhin unter Rührung 0,5% Octyltrichlorsilan und 0,2% LOPON WN[®] gegeben. Zur Konstanzhaltung des pH-Wertes im genannten Bereich erfolgt ein Zusatz von 10%iger NaOH. Nach einer Retentionszeit von 60 Minuten wird das Titandioxid abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Es folgt eine Dampfstrahlmahlung. Das so erhaltene Pigment wird den oben angeführten Tests unterzogen. Zu den Ergebnissen siehe Tabelle 2.

Beispiel 6

Analog Beispiel 5 erfolgt eine anorganische Behandlung mit 0,2% Al_2O_3 . Nach einer 10 minütigen Retentionszeit wird zunächst Octyltrichlorsilan zugesetzt bis der pH-Wert in den Bereich $4,25 \pm 0,25$ gefallen ist. Danach wird während des Zusatzes des verbleibenden Octyltrichlorsilans durch Zugabe 10%iger NaOH dieser pH-Bereich konstant gehalten. Die Gesamtmenge Octyltrichlorsilan beträgt 0,5%. Dann wird in dem genannten pH-Bereich 0,1% Alkaliphosphonat LOPON WN[®] zugesetzt. Nach einer Retentionszeit von 60 Minuten wird weiter so verfahren, wie im Beispiel 5 beschrieben. Zu den Ergebnissen siehe Tabelle 2. Die organische Behandlung bei einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 5 zeigt Vorteile bei der Retention der Verbindungen.

Beispiel 7

Analog Beispiel 5 erfolgt eine Behandlung mit 0,2% Al_2O_3 . Nach der 10 minütigen Retentionzeit wird der pH-Wert durch Zugabe von 10%iger HCl auf $7,25 \pm 0,25$ gestellt. Anschließend erfolgt die gleichzeitige nicht vorvermischte Zugabe von 0,5% Octyltriethoxysilan und 0,2% 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure. Der pH-Wert wird während der Zugabe durch 10%ige NaOH im oben genannten Bereich eingestellt. Nach der Retentionszeit von 60 Minuten wird das Titandioxid abfiltriert, gewaschen, getrocknet und auf einer Labormühle gemahlen. Zur C/P-Retention, Wasserbenetzbarkeit und Ablosbarkeit siehe Tabelle 2.

Beispiel 8

Es wird verfahren wie im Beispiel 7. Bei pH $7,5 \pm 0,25$ erfolgt die gleichzeitige Zugabe von 0,5% Octyltriethoxysilan und 0,2% Natrium-N-Octylamin-N,N-bis (methylendiphosphonat). Der pH-Wert wird während der Zugabe durch Zugabe von 10%iger HCl im oben genannten Bereich eingestellt. Es wird weiterverfahren wie im Beispiel 7 beschrieben.

Die Beispiele 7 und 8 zeigen, daß die hydrophilen/hydrophoben Eigenschaften durch die Wahl bestimmter, funktioneller Phosphonate beeinflußt werden können. Nachteilig stellt sich die geringe Retention der Organika dar.

DE 197 51 857 A 1

Tabelle 1

Beispiel	organische Behandlungs- substanz(en)	C/P-Retention	Dispergierbarkeits- test (bar/kg TiO ₂)	Wasserbenetzbar- keit	Ablösbarkeit
1	Alkaliphosphonat 0,2 %	80 %	640	hydrophil	< 10 %
2	Octyltrichlorsilan 0,4 %	> 90 %	42	hydrophob	< 10 %
3	Alkaliphosphonat und Octyltrichlorsilan 0,2 %/0,4 %	> 90 %	23	teilhydrophil	< 10 %
4	Alkaliphosphonat und Octyltrichlorsilan 0,1 %/0,5 %	> 90 %	25	teilhydrophob	< 10 %

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 197 51 857 A 1

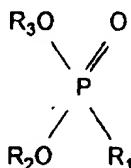
Tabelle 2

Beispiel	anorganische Behandlungs- substanz	organische Behandlungs- substanzen	C/P- Retention	Dispergierbarkeits- test (bar/kg TiO ₂)	Wasserbenetz- barkeit	Ablösbar- keit
5	0,2 % Al ₂ O ₃	Alkaliphosphonat und Octyltrichlorsilan 0,2 % / 0,5 %	> 90 %	49	teihydrophob	< 10 %
6	0,2 % Al ₂ O ₃	Alkaliphosphonat und Octyltrichlorsilan 0,1 % / 0,5 %	>>90 %	25	teihydrophob	< 10 %
7	0,2 % Al ₂ O ₃	1-Hydroxyethan-1,1- diphosphonsäure und Octyltriethoxysilan 0,2 / 0,5 %	> 80 %	nicht geprüft	hydrophil	< 10 %
8	0,2 % Al ₂ O ₃	Na-N-Octylamin-N,N-bis (methylenphosphonsäure) und Octyltriethoxysilan 0,2 % / 0,5 %	> 65 %	nicht geprüft	hydrophob	< 10 %

DE 197 51 857 A 1

Patentansprüche

1. Anorganische Partikel, beschichtet mit wenigstens einer reaktiven Organosilanverbindung, wobei wegen deren Reaktivität die Organosilanverbindungen untereinander und mit der Partikeloberfläche chemische Bindungen eingegangen sind und ein organisches Polysiloxan an der Partikel chemisch gebunden ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Teil der reaktiven Organosilanverbindungen durch reaktive Organophosphonatverbindungen ersetzt ist. 5
2. Anorganische Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Partikel und der organischen Beschichtung wenigstens eine weitere Schicht aus einem Metalloxid oder -phosphat oder -oxidhydrat vorhanden ist.
3. Anorganische Partikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Organophosphonatverbindung ein Phosphonat der allgemeinen Formel: 10

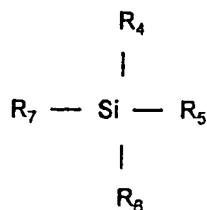


ist, wobei

R₁ ein nicht hydrolysierbarer Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen ist, wobei R₁ bei reinen Cycloalkylresten mindestens 5 und bei reinen Arylresten mindestens 6 Kohlenstoffatome aufweist (auch Gemische mit unterschiedlichem R₁ sind möglich) und R₂ und R₃ entweder beide oder einzeln ein Alkylrest, Wasserstoff, ein einwertiges Metallkation oder Ammonium (auch Gemische sind möglich) sein können. 25

4. Anorganische Partikel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß beim Rest R₁ ein oder mehrere Wasserstoffatome durch stickstoff- und/oder sauerstofffunktionelle Reste wie Amin, Imin oder Hydroxyl substituiert sind.

5. Anorganische Partikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Organosilanverbindung ein Silan der allgemeinen Formel 30



ist, wobei

R₄ ein nicht hydrolysierbarer Alkyl-, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, und R₄ bei Alkylresten mindestens 2 Kohlenstoffatome, bei reinen Arylresten mindestens 6 Kohlenstoffatome aufweist (auch Gemische mit unterschiedlichem R₄ sind möglich) und bei R₄ darüberhinaus ein oder mehrere Wasserstoffatome durch stickstoff- und/oder sauerstofffunktionelle Reste wie Amino, Epoxy oder Methacryl substituiert sein können, und R₅, R₆ und R₇ gleiche oder verschiedene Reste aus Alkoxy, Acetoxy, Halogen oder Mischungen daraus sein können. 45

6. Anorganische Partikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel mit einheitlichen Organosilan- und einheitlichen Organophosphonatverbindungen umhüllt sind. 50
7. Anorganische Partikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel mit Gemischen verschiedener Organosilan- und/oder Organophosphonatverbindungen umhüllt sind.
8. Anorganische Partikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Mol-Verhältnis der Organosilanverbindungen zu Organophosphonatverbindungen zwischen 10 : 1 und 1 : 10 variiert. 55
9. Anorganische Partikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmenge der anorganischen Partikel mit Organosilanverbindungen und Organophosphonatverbindungen 0,05 bis 5% (bezogen auf das Gewicht der anorganischen Partikel) beträgt.
10. Verfahren zur Herstellung von anorganischen Partikeln, die mit Organosilan- und Organophosphonatverbindungen beschichtet sind, die mit der Partikeloberfläche und/oder untereinander chemisch gebunden sind, gekennzeichnet durch folgende Schritte: 60

- a) Dispergieren der anorganischen Partikel in einer wäßrigen Lösung;
 - b) Einstellen eines pH-Wertes im Bereich 2 bis 11, bevorzugt 3 bis 5;
 - c) Getrennte Zugabe der reaktiven Organosilan- und reaktiven Organophosphonatverbindungen;
 - d) Nachstellen des pH-Wertes;
 - e) Rühren der Suspension;
 - f) Filtrieren, Waschen, Trocknen und Mahlen der anorganischen Partikel. 65
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß von Titandioxidpigmenten, die nach dem Sulfat-

DE 197 51 857 A 1

oder Chloridverfahren hergestellt worden sind und die eine Anatas- oder Rutilstruktur aufweisen, ausgegangen wird

12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Partikel einer Naßmahlung, z. B. einer Sandmahlung, unterzogen werden.

13. Verfahren nach Anspruch 10, 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Partikel vor der Beschichtung mit reaktivem Organosilan und reaktiven Organophosphonatverbindungen mit Oxiden oder Phosphaten, besonders bevorzugt mit Al_2O_3 der Menge 0,1 bis 0,5 Gew.-% bezogen auf die anorganische Partikel, behandelt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 10, 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Partikel nach dem Trocknen dampfgemahlen werden.

15. Verwendung der anorganischen Partikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 in Kunststoffsystemen oder Lacksystemen.

16. Verwendung der anorganischen Partikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 im Bereich der Papier- oder Faserpigmentierung.

<p>(19) FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY</p> <p>GERMAN PATENT AND TRADEMARK OFFICE</p>	<p>(12) Offenlegungsschrift [Published application] (10) DE 197 51 857 A1</p> <p>(21) File No.: 197 51 857.5 (22) Application date: November 22, 1997 (43) Date laid open to public inspection: May 27, 1999</p>	<p>(51) Int.Cl.⁸: C 09 C 1/36 C 09 C 3 08 C 09 C 3 12 C 09 C 3 06 C 08 K 9 04 C 08 K 9 06 C 08 K 3 22 C 08 J 3 20 C 09 D 7 12 D 21 H 19 36 D 21 H 21 28</p>
---	--	---

<p>(71) Applicant: Kronos Titan-GmbH, 51373 Leverkusen, DE</p>	<p>(72) Inventors: Elfenthal, Lothar, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Luginsland, Hans-Hermann, Dr., 51377 Leverkusen, DE</p> <p>(56) Prior art to be considered in the assessment of patentability: DE 196 39 783 A1 DE 195 00 674 A1 DE 43 40 400 A1 DE 43 23 914 A1 DE 42 33 396 A1 DE 41 25 440 A1 DE 39 14 874 A1 DE 30 35 350 A1 GB 22 71 765 A US 42 09 430 EP 00 73 343 A1 JP 08134455 A., In: Patent Abstracts of Japan;</p>
--	--

The following data are taken from documents submitted by the applicant

(54) Inorganic particles treated with phosphonate-containing siloxane

In order to anchor organic phosphonate compounds stably on the surface of inorganic particles, they are incorporated into an organic polysiloxane chemically bonded to the particles. The organophosphoric compounds are thus primarily affixed (chemically) to the particles by means of the silicon groups. There is a great range with regard to the ratio of silicon to phosphoric compounds and also with regard to the quantity and substitution of the individual compound. The organically treated particles, especially preferably titanium dioxide pigments, enable adjustment of hydrophobia/ hydrophilia and significantly improve dispersibility, especially in organic matrices.